

УДК 676.1.022.6.001.5

The Study of the Process of Pine Wood Peroxide Delignification in the Medium of Acetic Acid-Water

Natalya V. Garyntseva*,**Irina G. Sudakova and Boris N. Kuznetsov***Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS**FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"**50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 25.04.2018, received in revised form 16.05.2018, accepted 02.06.2018

The optimal parameters of the process of pine wood peroxide delignification in the medium of acetic acid-water, providing a high yield of cellulose with a low content of residual lignin were established by experimental and numerical methods. The kinetic study of pine wood peroxide delignification at the temperature range 70–100 °C was accomplished. The delignification process is described satisfactory by the first order equation in all temperature range. The rate constants vary between $0,02 \cdot 10^{-4}$ and $2,13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and the activation energy is 127 kJmol^{-1} . It was established by FTIR and XRD methods, that the cellulose, obtained from pine wood has the structure similar to the structure of commercial microcrystalline cellulose.

Keywords: pine wood, delignification, hydrogen peroxide, acetic acid, microcrystalline cellulose.

Citation: Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Kuznetsov B.N. The study of the process of pine wood peroxide delignification in the medium of acetic acid-water, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2018, 11(2), 291-303. DOI: 10.17516/1998-2836-0076.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: garyntseva@icct.ru

Изучение процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота-вода

Н.В. Гарынцева, И.Г. Судакова, Б.Н. Кузнецов
*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

Экспериментальными и расчетными методами установлены оптимальные режимы пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота – вода, обеспечивающие высокий выход целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина. Изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70–100 °С. Процесс делигнификации удовлетворительно описывается уравнением первого порядка в изученном интервале температур. Константы скорости варьируются от $0,02 \cdot 10^{-4}$ до $2,13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, и энергия активации составляет 127 кДж/моль.

Методами ИКС и РФА установлено, что полученная из древесины сосны целлюлоза имеет структуру, аналогичную структуре промышленной микрокристаллической целлюлозы.

Ключевые слова: древесина сосны, делигнификация, пероксид водорода, уксусная кислота, микрокристаллическая целлюлоза.

Введение

Традиционные технологии производства целлюлозы из древесины используют опасные серо- и хлорсодержащие делигнифицирующие агенты и требуют применения качественного древесного сырья [1, 2].

Органосольвентные методы делигнификации древесной биомассы, в которых применяются нетоксичные органические и водно-органические растворители, могут стать альтернативой традиционным методам получения целлюлозы [3, 4]. Перспективными растворителями, не содержащими серы и хлора, являются органические кислоты (уксусная, муравьиная) и алифатические спирты [5-7].

Применение экологически безопасных окислителей, таких как кислород, пероксид водорода, озон, низшие алифатические надкислоты, приводит к интенсификации органосольвентных процессов делигнификации древесины [8, 9].

Ранее авторами [10] было показано, что применение сернокислотного катализатора в процессе делигнификации древесины осины и березы пероксидом водорода в среде разбавленной уксусной кислоты при 120–130 °С способствует ускорению реакций делигнификации, что позволяет получать качественную целлюлозу с содержанием остаточного лигнина $\leq 1 \text{ мас. \%}$.

В работе [11] показана возможность снижения температуры пероксидной делигнификации древесины осины до 70–100 °С в присутствии сернокислотного катализатора за счет уменьшения размеров древесных частиц и повышения гидромодуля процесса.

Сосна является одной из самых распространенных пород древесины на территории России, но высокая смолистость древесины препятствует получению из неё качественной целлюлозы при использовании традиционных технологий делигнификации.

В настоящей работе показана возможность получения качественного целлюлозного продукта путем пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота – вода в мягких условиях в отсутствие токсичного и коррозионно-активного сернокислотного катализатора. Изучена кинетика и проведена оптимизация некаталитического процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70–100 °С.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали опилки древесины сосны (фракция 2,5–5 мм). Химический состав исходной древесины, определенный с использованием традиционных методов [12] (мас. % от абс. сух. древесины): целлюлоза 47,6; лигнин 28,0; гемицеллюлозы 16,5; экстрактивные вещества 7,6; зола 0,3.

Делигнификацию древесины сосны осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации готовили из смеси ледяной уксусной кислоты и пероксида водорода. Содержание уксусной кислоты варьировали от 15 до 30 мас. %, H_2O_2 – от 4 до 6 мас. %. Значение величины гидромодуля составляло 10, 15 и 20. Процесс осуществляли в течение 1–4 ч при постоянном перемешивании в интервале температур 70–100 °С.

Целлюлозный продукт, полученный в процессе делигнификации, отделяли от реакционного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали при 105 °С.

Выход целлюлозного продукта (В) определяли по формуле:

$$B = \frac{m}{m_0} \times 100 \%,$$

где m_0 – масса навески древесины, мас. %; m – масса целлюлозного продукта, мас. %.

Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте устанавливали с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова [13], гемицеллюлоз – гидролизом 2%-ной соляной кислоты по методу Макэна и Шоорли [14].

Регистрацию спектров в области 4000–400 cm^{-1} осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработку спектральной информации проводили с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 4 мг образца в матрице бромистого калия.

Рентгенограммы образцов получали с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением $Cu-K\alpha$ ($\lambda=0,154$ нм). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов 2θ от 10 до 60° с шагом 0,02° и временем накопления импульсов в точке 4 с.

Индекс кристалличности целлюлозы (ИК) рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью кристаллического пика ($I_{002} - I_{AM}$) и суммарной интенсивностью (I_{002}) после вычитания фонового сигнала, по формуле [15]:

$$ИК = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}},$$

где I_{002} – высота 002 пика (I_{002}); I_{AM} – высота минимума между 002 и 101 пиков.

Морфологию образцов целлюлозы характеризовали методом растровой электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа SEMTM-1000 HITACHI (Япония). Съемку выполняли при увеличении до 3000 раз.

Результаты и обсуждение

Экспериментальная оптимизация процесса пероксидной делигнификации древесины сосны

Изучено влияние условий проведения процессов пероксидной делигнификации древесины сосны (температура, концентрация пероксида водорода и уксусной кислоты, гидромодуль процесса) на выход и состав целлюлозных продуктов.

В промышленности процесс получения целлюлозы осуществляют при температурах 120–130 °С [1]. В работе исследована возможность получения качественного целлюлозного продукта при относительно низких температурах: 70–100 °С. Данные о влиянии температуры процесса делигнификации на выход и состав целлюлозных продуктов приведены в табл. 1.

Целлюлозные продукты, полученные пероксидной делигнификацией древесины сосны при температурах 70 и 80 °С, содержат много остаточного лигнина (25,0 и 22,7 мас. %). Лишь при температуре процесса 100 °С содержание остаточного лигнина в полученных целлюлозных продуктах снижается до 1,6 мас. %.

Данные о влиянии концентрации пероксида водорода в реакционном растворе на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины сосны, приведены в табл. 2.

Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют, что для получения качественного целлюлозного продукта при проведении процесса пероксидной делигнификации древесины сосны необходимо содержание пероксида водорода в реакционном растворе не менее 6 мас. %.

Таблица 1. Влияние температуры на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас. %, H_2O_2 6 мас. %, ГМ 15, продолжительность 4 ч)

Table 1. Influence of temperature on the yield and composition of cellulosic products obtained by the peroxide delignification of pine wood. (Process conditions: CH_3COOH 25 wt. %, H_2O_2 6 wt. %, LWR 15, duration 4 h.)

Температура, °С	Выход целлюлозного продукта*, мас. %	Содержание**, мас. %		
		Лигнин	Гемицеллюлозы	Целлюлоза
70	70,4	25,0	7,0	67,7
80	67,8	22,7	6,8	70,2
90	59,3	13,3	6,1	80,3
100	44,7	1,6	4,5	93,6

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Таблица 2. Влияние концентрации H_2O_2 на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас. %, температура 100 °C, ГМ 15, продолжительность 4 ч)

Table 2. Influence of the H_2O_2 concentration on the yield and composition of the cellulosic products obtained by peroxide delignification of pine wood. (Process conditions: CH_3COOH 25 wt. %, temperature 100 °C, LWR 15, the duration of 4 h.)

Показатели	Концентрация H_2O_2 , мас. %		
	4	5	6
Выход, мас. %*	53,3	45,6	44,7
Состав, мас. %**:			
целлюлоза	87,7	93,0	93,6
лигнин	7,2	2,2	1,6
гемицеллюлозы	4,8	4,5	4,5

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Таблица 3. Влияние концентрации CH_3COOH на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: H_2O_2 5 мас. %, температура 100 °C, ГМ 15, продолжительность 4 ч)

Table 3. Influence of the CH_3COOH concentration on the yield and composition of cellulosic products obtained by peroxide delignification of pine wood. (Process conditions: H_2O_2 5 wt. %, temperature 100 °C, LWR 15, duration 4 h.)

Показатели	Концентрация CH_3COOH , мас. %		
	15	25	30
Выход, мас. %*	50,0	45,6	43,9
Состав, мас. %**:			
целлюлоза	83,9	93,0	93,7
лигнин	10,0	2,2	1,2
гемицеллюлозы	5,8	4,5	4,8

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

Изучение влияния концентрации уксусной кислоты на процесс пероксидной делигнификации древесины сосны показало, что для достижения высокого содержания целлюлозы в целлюлозном продукте концентрация уксусной кислоты должна составлять не менее 30 мас. %. (табл. 3).

Гидро модуль процесса (отношение жидкость / твердое) является важным параметром, от которого зависит выход и качество целлюлозного продукта. Данные по влиянию величины гидро модуля процесса пероксидной делигнификации на выход и состав целлюлозных продуктов представлены в табл. 4.

Для получения качественного целлюлозного продукта процесс пероксидной делигнификации необходимо проводить при величине гидро модуля 20. При высоком гидро модуле снижаются диффузионные ограничения, затрудняющие как доставку окисляющего реагента в межклеточное пространство древесины, так и диффузию из древесины в раствор продуктов окислительной деполимеризации лигнина.

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что для получения из древесины сосны качественного целлюлозного продукта с высоким выходом следует

Таблица 4. Влияние гидромодуля процесса на выход и состав целлюлозных продуктов, полученных пероксидной делигнификацией древесины сосны. (Условия процесса: CH_3COOH 25 мас. %, H_2O_2 5 мас. %, температура 100 °С, продолжительность 4 ч)

Table 4. Influence LWR on the yield and composition of the cellulose product obtained by peroxide delignification of pine wood. (Process conditions: CH_3COOH 25 wt. %, H_2O_2 5 wt. %, temperature 100 °C, duration 4 h.)

Показатели	Гидромодуль		
	10	15	20
Выход, мас. %*	53,4	45,6	44,6
Состав, мас. %**:			
целлюлоза	88,0	93,0	94,1
лигнин	6,7	2,2	1,3
гемицеллюлозы	5,0	4,5	4,3

*от массы а.с. древесины; **от массы а.с. целлюлозного продукта.

осуществлять процесс пероксидной делигнификации при температуре 100 °С, содержании CH_3COOH – 30 мас. %, H_2O_2 – 6 мас. %, ГМ 20, продолжительности 4 ч.

Численная оптимизация процесса

пероксидной делигнификации древесины сосны

Математическую оптимизацию процесса пероксидной делигнификации древесины сосны проводили с использованием пакета прикладных программ *Statgraphics Centurion XVI*, блок *DOE (Design of Experiment)* [16].

Эксперименты позволили установить, что наибольшее влияние на выход и состав целлюлозного продукта оказывают концентрация пероксида водорода в реакционном растворе и гидромодуль процесса. Поэтому в качестве независимых переменных выбрали два фактора: концентрация H_2O_2 в реакционном растворе (X_1) и гидромодуль процесса делигнификации (X_2). Фиксированные параметры: температура 100 °С, продолжительность процесса 4 ч, концентрация CH_3COOH 30 мас. %.

Основной целью анализа был поиск условий процесса пероксидной делигнификации древесины сосны, при которых происходит наиболее полное удаление лигнина при сохранении достаточно высокого выхода целлюлозного продукта. Вследствие этого в качестве выходных параметров выбрали: выход целлюлозного продукта (Y_1) и содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте (Y_2). Результаты, полученные с использованием матрицы планирования эксперимента, приведены в табл. 5.

Дисперсионный анализ показал, что в границах принятых условий эксперимента существенный вклад в суммарную дисперсию вносят оба фактора: концентрация пероксида водорода в реакционном растворе – X_1 и гидромодуль процесса – X_2 . На это указывает уровень значимости $P < 0,05$, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Зависимости выхода целлюлозного продукта (Y_1) и содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте (Y_2) от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины сосны хорошо аппроксимируются следующими уравнениями регрессии:

$$Y_1 = 60,3225 - 6,8667 \cdot X_1 - 0,26 \cdot X_2 + 0,4417 \cdot X_1^2 + 0,12 \cdot X_1 \cdot X_2;$$

$$Y_2 = 47,6386 - 7,6125 \cdot X_1 - 1,96 \cdot X_2 + 0,4125 \cdot X_1^2 + 0,1925 \cdot X_1 \cdot X_2.$$

Об удовлетворительных прогностических свойствах этих уравнений свидетельствуют достаточно высокие значения коэффициентов детерминации: 97,4 % для модели, описывающей зависимость выхода целлюлозного продукта от переменных факторов процесса, и 98,6 % для модели, описывающей зависимость содержания остаточного лигнина от переменных факторов процесса.

Графические отображения (в виде поверхностей отклика) зависимости выхода целлюлозного продукта (рис. 1А) и содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте (рис. 1Б) от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины сосны представлены на рис. 1.

Оптимальное прогнозируемое значение выхода целлюлозного продукта, составляющее 44 мас. %, достигается в точке, которая соответствует концентрации H_2O_2 5,9 мас. % и ГМ 19,4.

Таблица 5. Результаты, полученные при планировании эксперимента по пероксидной делигнификации древесины сосны

Table 5. The results obtained during the planning of the experiment on peroxide delignification of pine wood

X_1 (H_2O_2 , мас. %)	X_2 (Гидромодуль)	Y_1 (Выход целлюлозного продукта, мас. %)	Y_2 (Содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас. %)
4	10	53,9	12,4
5	10	49,3	5,4
6	10	46,6	2,8
4	15	53,3	7,2
5	15	45,6	2,2
6	15	44,7	1,6
4	20	46,1	2,7
5	20	43,9	1,2
6	20	43,6	0,8

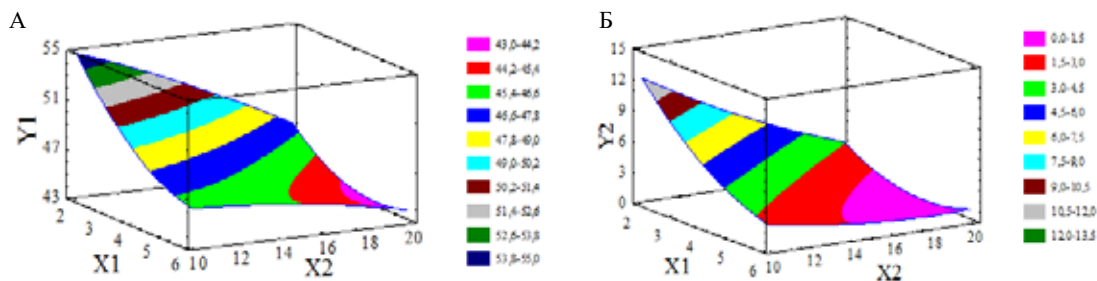


Рис. 1. Поверхности отклика зависимости выхода целлюлозного продукта (А) и содержания остаточного лигнина в целлюлозном продукте (Б) от переменных факторов процесса пероксидной делигнификации древесины сосны

Fig. 1. Response surfaces of the cellulose product yield (A) and content of residual lignin in the cellulose product (B) from the variables of the process of pine wood peroxide delignification

Таблица 6. Сравнение оптимальных параметров процесса пероксидной делигнификации древесины сосны, полученных экспериментальным путем и рассчитанных по регрессионным уравнениям (температура 100 °С, продолжительность 4 ч)

Table 6. Comparison of optimal parameters for peroxide delignification of pine wood obtained experimentally and by calculation (temperature 100 °C, duration 4 h.)

Параметры	Экспериментальные данные	Расчётные данные
Концентрация CH_3COOH , мас. %	30,0	30,0
Концентрация H_2O_2 , мас. %	6,0	5,8
Гидро модуль процесса	20	19,6

Минимальное прогнозируемое содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте в изученной области факторного пространства составляет 0,8 мас. % и достигается в точке, соответствующей значениям концентрации H_2O_2 5,7 мас. % и ГМ 19,8.

Рассчитанные оптимальные параметры процесса пероксидной делигнификации древесины сосны хорошо коррелируют с экспериментальными данными (табл. 6).

Кинетическое исследование процесса пероксидной делигнификации древесины сосны

При установленном оптимальном составе реакционной смеси изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70–100 °С.

Установлено, что динамика удаления лигнина из древесины сосны удовлетворительно описывается уравнением первого порядка (рис. 2):

$$C = C_0 \exp^{-kt},$$

где C – концентрация лигнина в целлюлозном продукте, мас. %; C_0 – исходная концентрация лигнина в древесине сосны, мас. %; k – константа скорости реакции, с^{-1} ; t – время, с.

Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о значительном влиянии температуры на скорость протекания процесса делигнификации. При температуре 70 °С скорость удаления лигнина из древесины очень мала ($k = 0,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). Из древесины удаляется только около 5 мас. % лигнина при продолжительности делигнификации 4 ч. Увеличение температуры до 100 °С приводит к увеличению скорости делигнификации на два порядка ($k = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$). При этом из древесины сосны удаляется 97 мас. % лигнина в течение 4 ч.

Константы скорости пероксидной делигнификации древесины сосны и рассчитанная из зависимости Аррениуса энергия активации процесса представлены в табл. 7.

Строение целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины сосны

Были сопоставлены ИК-спектры образцов целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины сосны, и коммерческой микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) Vivapur (рис. 3).

В ИК-спектрах обоих образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для целлюлозы [17]: в области 3400 см^{-1} валентные колебания –ОН-групп, связанных водородными свя-

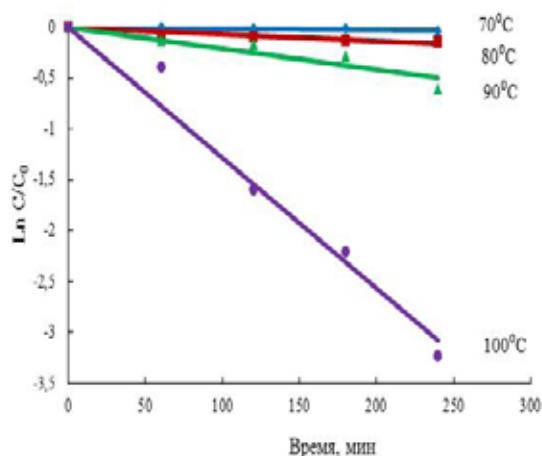


Рис. 2. Зависимость $\ln C/C_0$ лигнина от продолжительности процесса пероксидной делигнификации древесины сосны. (Условия процесса: H_2O_2 6 мас. %; CH_3COOH 30 мас. %; ГМ 20)

Fig. 2. Dependence of $\ln C/C_0$ of lignin on the duration of the pine wood peroxide delignification process. (Process conditions: H_2O_2 6 wt. %; CH_3COOH 30 wt. %; LWR 20)

Таблица 7. Константы скорости и энергия активации процесса пероксидной делигнификации древесины сосны

Table 7. The rate constants and activation energy of peroxide delignification of pine wood

Температура, °C	$k \times 10^{-4}, c^{-1}$	E_a , кДж/моль
70	0,02	127
80	0,12	
90	0,35	
100	2,13	

зями; в области 2900 см^{-1} валентные колебания $-CH$ -групп; при 1430 см^{-1} – CH -деформационные колебания; при 1163 см^{-1} $C-O-C$ асимметричные колебания; в области 1110 см^{-1} колебания глюкозного кольца (асимметричные); при 895 см^{-1} колебания β -гликозидных связей между единицами глюкозы в целлюлозе.

В ИК-спектре образца целлюлозы из древесины сосны отсутствуют полосы поглощения, характерные для фенилпропановых единиц лигнина ($1605\text{--}1593\text{ см}^{-1}$, $1515\text{--}1495\text{ см}^{-1}$ и $1470\text{--}1460\text{ см}^{-1}$) [18]. Это свидетельствует о практически полном его удалении из древесины в процессе пероксидной делигнификации.

Полоса поглощения в области $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ соответствует ацетил- или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз [19]. Наличие этой полосы поглощения указывает на неполное удаление гемицеллюлоз в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны. Этот факт соответствует данным химического анализа полученной целлюлозы (табл. 8).

Дифрактограммы образцов целлюлозы, полученной из древесины сосны (1) и МКЦ Vivapur (2), аналогичны (рис. 4). На них наблюдаются максимумы в области углов 2θ : $14\text{--}16^\circ$, $22,6^\circ$,

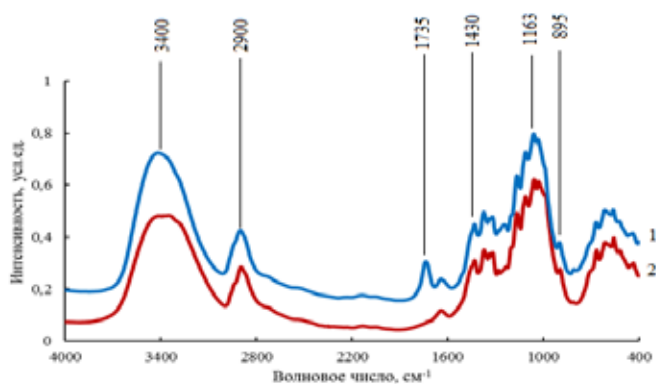


Рис. 3. ИК-спектры целлюлозы, полученной пероксидной делигнификацией древесины сосны (1) и МКЦ Vivapur (2)

Fig. 3. IR spectra of cellulose obtained by peroxide delignification of pine wood (1) and MCC Vivapur MCC

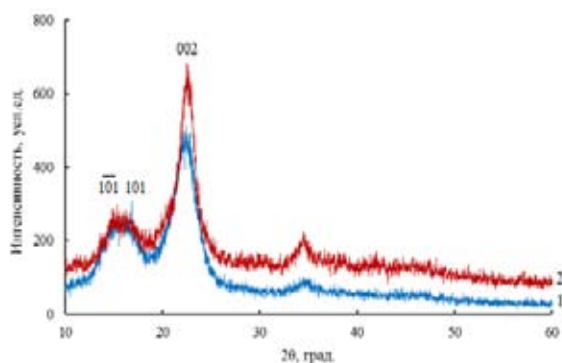


Рис. 4. Дифрактограммы целлюлозы, полученной из древесины сосны (1) и МКЦ Vivapur (2)

Fig. 4. XRD patterns of cellulose, obtained from pine wood (1) and MCC Vivapur (2)

Таблица 8. Химический состав, индекс кристалличности (ИК) и размер кристаллитов (L_{002}) целлюлозы из древесины сосны и МКЦ Vivapur

Table 8. The chemical composition, the crystallinity index (ИК) and the crystallite size (L_{002}) of the pine wood cellulose and MCC Vivapur

Образец	Состав, мас. %.			ИК	L_{002} , нм
	целлюлоза	лигнин	гемицеллюлозы		
Целлюлоза из древесины сосны	94,1	1,2	4,4	0,65	3,3
МКЦ Vivapur	97,0	$\leq 0,1$	3,0	0,75	3,0

34–35°, относящиеся к отражению от плоскостей: 101, 101–; 002 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [15, 20].

Рассчитанные индексы кристалличности (ИК) и размеры кристаллитов целлюлозы из древесины сосны и МКЦ Vivapur представлены в табл. 7.

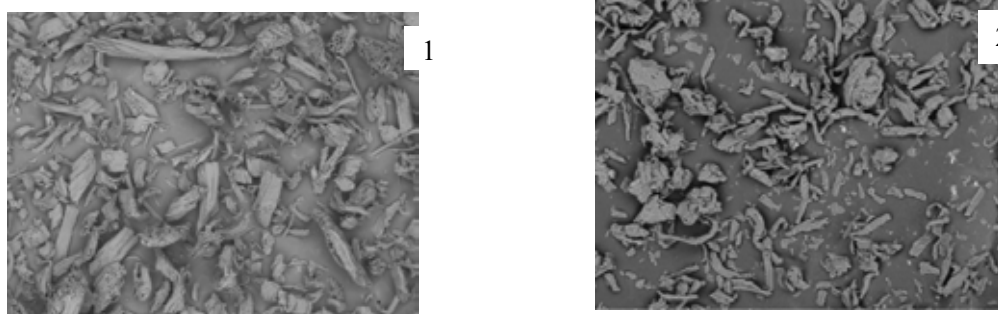


Рис. 5. РЭМ-изображения целлюлозы, полученной из древесины сосны (1) и МКЦ Vivapur (2)

Fig. 5. SEM images of cellulose, obtained from pine wood (1) and MCC Vivapur (2)

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), образцы представлены нерегулярными агрегатами с шероховатой поверхностью (рис. 5). Собранные в пучки микрофибриллы в образце целлюлозы сосны имеют игольчатую форму. В образце МКЦ Vivapur наблюдаются отдельные микрофибриллы, которые под действием внешних водородных связей свернуты в сферические глобулы. Размер агрегатов для обоих образцов варьируется от 95 до 200 мкм.

Таким образом, в оптимальных условиях процесса пероксидной делигнификации древесины сосны образуется целлюлоза, близкая по своему строению промышленной МКЦ Vivapur.

Заключение

Изучены закономерности процесса некаталитической пероксидной делигнификации древесины сосны в среде уксусная кислота – вода. Экспериментальными и расчетными методами установлены оптимальные параметры процесса делигнификации древесины сосны, обеспечивающие высокий выход целлюлозы (44,6 мас. %) с низким содержанием остаточного лигнина (1,2 мас. %): температура – 100 °С, содержание H_2O_2 – 6 мас. %, CH_3COOH – 30 мас. %, ГМ 20, продолжительность 4 ч

Изучена кинетика процесса пероксидной делигнификации древесины сосны в интервале температур 70–100 °С. Константы скорости пероксидной делигнификации древесины сосны варьируются от $0,02 \cdot 10^{-4}$ до $2,13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в интервале температур 70–100 °С. Энергия активации процесса составляет 127 кДж/моль.

Согласно данным ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа целлюлоза, полученная в процессе пероксидной делигнификации древесины сосны, близка по своему строению коммерческой МКЦ Vivapur.

Список литературы

1. Непенин Ю.Н. *Технология целлюлозы. Производство сульфатной целлюлозы*. М.: Лесная промышленность, 1990. 600 с. [Nepenin Yu.N. *Technology of cellulose. Production of sulphate pulp*. Moscow: Forest Industry, 1990. 600 p. (In Russ.)].
2. Smook G.A. *Handbook for Pulp and Paper Technologists*. Vancouver (Canada): Angus Wilde Publications, 2002. 447 p.

3. Zhao X., Heide E., Zhang T., Liu D. Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. *BioResources*. 2010. Vol. 5(3), P. 1565–1580.
4. Evtugin D.V., Deineko I.P., Neto P. Oxygen delignification in aqueous organic solvents media. *Cellulose Chemistry and Technology* 1999. Vol. 33, P. 103-123.
5. Li M.F., Yang S., Sun R.C. Recent advances in alcohol and organic acid fractionation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 2016. Vol. 200, P. 971-80.
6. Villaverde J.J., Ligerio P., Vega A. Fractionation of *Miscanthus X Giganteus* via modification of the Formacell process. *Industrial Crops and Products* 2015. Vol. 77, P. 275–281.
7. Ligerio P., Vega A., Villaverde J.J. Delignification of *Miscanthus X Giganteus* by the Milox process. *Bioresource Technology* 2010. Vol. 101, P. 3188–3193.
8. Suchy M., Argyropoulos D. Catalysis and activation of oxygen and peroxide delignification of chemical pulps: a review. *ACS Symposium Series* 2001. Vol. 785, P. 2–43.
9. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers* 2014. Vol. 111, P. 374–384.
10. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Petrov A.V. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2011. Vol. 104, P. 337-343.
11. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study of aspen-wood sawdust delignification by H_2O_2 with sulfuric acid catalyst under the mild conditions. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* 2013. Vol. 110, P. 271-280.
12. Sjöström E., Alen R. *Analytical methods of wood chemistry. Pulping and papermaking*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 318p.
13. *Tappi standard (1998) Acid-insoluble lignin in wood and pulp*. Standard T 222 Om-98. Technical association of the pulp and paper industry, Atlanta, p 5
14. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. *Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы*. М.: Экология, 1991. 321 с. [Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose*. Moscow: Ecology, 1991. 321 p. (In Russ.)].
15. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., Parilla P.A., Jonson D.K. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on integrating cellulose performance. *Biotechnology and Biofuels* 2010. Vol. 3, P. 10.
16. Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В., Кузнецов Б.Н. Оптимизация процесса делигнификации древесины осины пероксидом водорода в присутствии сернокислотного катализатора. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 2013. Т. 6, №1, С. 76-84. [Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Yatsenkova O.V., Kuznetsov B.N. Optimization of aspen wood delignification by H_2O_2 with sulfuric acid catalyst. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2013. Vol. 6, No. P. 76-84. (In Russ.)].
17. Fan M., Dai D., Huang B. Fourier transform infrared spectroscopy for natural fibers. In: *Salih Salih (ed) Fourier transform—materials analysis*. Rijeka: In Tech, 2012. 365 p.
18. Xiang L.Y., Mohammed M.A.P., Baharuddin A.S. Characterization of microcrystalline cellulose from oil palm fibers for food applications. *Carbohydrate Polymers* 2016. Vol. 148, P. 11-20.

19. Moran J.I., Alvarez V.A., Cyras V.P., Vazquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 2008. Vol. 15, P. 149-159.
20. Nam S., French A.D., Condon B.D., Concha M. Segal. Crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I and cellulose II. *Carbohydrate Polymers* 2016. Vol. 135, P. 1–9.